

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**  
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 661.862(22 + 23):621.926.085:620.181.4

**ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ  
АЛЮМИНИЯ И КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МАЛОЩЕЛОЧНОГО КОРУНДА**

**А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДИМОСЯН и Л. П. АПРЕСЯН**

Институт общей и неорганической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 IX 1997

Исследовано влияние механохимической активации на стадии, предшествующей кальцинации, и одностадийной термохимической активации в присутствии комплексных минерализаторов на физико-химические свойства гидроксидов алюминия различного происхождения и кинетику процесса термического разложения. Найдены оптимальные условия механической, термической и термохимической обработок гидраргиллита и байерита, при которых из них получается высокодисперсный малощелочной корунд в значительно более мягких условиях, чем по традиционным промышленным технологиям.

Табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Высокодисперсный корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), благодаря удачному сочетанию химических, физико-химических, механических свойств, находит широкое применение в различных областях народного хозяйства [1]. Такой корунд по существующим промышленным технологиям получают плавлением технического глинозема в дуговых электрических печах при температурах 2000-2400°C или двухстадийным обжигом технического гидроксида алюминия в присутствии минерализатора в барабанных вращающихся печах при 1300-1400°C с промежуточной обработкой глинозема раствором серной кислоты для удаления

примеси щелочи. Образующийся при обжиге технического гидроксида алюминия полидисперсный (1-45 мкм) корунд подвергается длительной трудо- и энергоемкой операции измельчения в стальных вибрационных мельницах до размера частиц 1-2 мкм с последующей отмывкой его от аппаратурного железа. Получение высокодисперсного малощелочного корунда указанными способами представляет сложную технологическую задачу, т.к. по мере увеличения содержания в глиноземе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  повышаются его твердость и абразивные свойства, что затрудняет его измельчение и увеличивает загрязнение аппаратурным железом.

Целью настоящей работы было исследование влияния механохимической и термохимической активаций крупнозернистого технического гидроксида алюминия (ТГА) и мелкозернистого осажденного из растворов гидроксида алюминия (ОГА) на получение из них высокодисперсного малощелочного корунда.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования были тригидроксиды алюминия — гидраргиллит (ТГА, образующийся при декомпозиции натриевых алюминатных растворов на глиноземных заводах) и байерит (ОГА, получаемый осаждением аммиаком из растворов нитрата алюминия). ТГА содержит 0,430%  $\text{R}_2\text{O}^*$ , имеет размеры монокристаллов и агрегатов, соответственно 4-13 и 13-110 мкм. ОГА содержит 0,204%  $\text{R}_2\text{O}$ , размеры его монокристаллов и агрегатов составляют 0,7-40 и 4-60 мкм.

Для активирования исходных гидроксидов алюминия применялись механохимическая активация на стадии, предшествующей кальцинации, и термохимическая активация, осуществляемая одновременно с кальцинацией. Механохимическая активация гидроксидов алюминия проводилась в присутствии 3-5% дезагрегирующей добавки (карбоната аммония) в планетарной центробежной мельнице при ускорении центробежных сил 8-12  $g$  и продолжительности вращения барабанов 5-45 мин. Исходные и механохимически активированные гидроксиды алюминия промывались горячей дистиллированной водой и

---

\* Содержание  $\text{R}_2\text{O}$  ( $\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  приводится в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  и отнесено к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

подвергались термическому разложению в присутствии минерализаторов — (2%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 0,5\% \text{AlF}_3$ ) — для ТГА и 0,2%  $\text{AlF}_3$  — для ОГА при  $1125^\circ\text{C}$ . Эта температура близка к таммановской ( $T_T \approx 0,55 T_{\text{ГЛ}}$ )\*, при которой, согласно [2], в глиноземе происходят интенсивная диффузия атомов, разрыхление кристаллической решетки и рекристаллизация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Одностадийная термохимическая активация ТГА и ОГА осуществлялась также при температуре  $1125^\circ\text{C}$  в присутствии минерализаторов с особыми свойствами, не образующих с корундом твердых растворов. При выборе минерализаторов принимались во внимание их предполагаемая роль в полиморфных превращениях  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [3-5], а также то, что все происходящие при термическом разложении гидроксидов алюминия изменения физико-химических свойств связаны с двумя процессами — дегидратацией  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и дальнейшими его структурными преобразованиями. С учетом этих предпосылок были выбраны минерализаторы двух типов: термически нестойкие, разлагающиеся в температурном интервале дегидратации ТГА и ОГА ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), и термически устойчивый до  $\sim 1000^\circ\text{C}$   $\text{AlF}_3$ , разлагающийся в температурном интервале превращения мегастабильных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Минерализаторы добавлялись к ТГА и ОГА в виде насыщенных растворов, смесь тщательно перемешивалась и высушивалась. Термическая обработка гидроксидов алюминия с минерализаторами проводилась в силитовой печи со скоростью подъема температуры 7 град/мин. Исходные, промежуточные и конечные пробы исследовались методами химического, фотометрического, кристаллооптического [6], рентгенографического, термографического, ИК-спектроскопического анализов по стандартным методикам.

Результаты изучения влияния механохимической активации с последующей кальцинацией активированных проб и одностадийной термохимической активации в присутствии комплексных минерализаторов на свойства ТГА и ОГА и кинетику образования из них  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  приведены в табл.1 и 2. Установлены оптимальные условия механохимической и термохимической активаций, при которых из ТГА и ОГА образуется высокодисперсный малощелочной корунд.

---

\*  $T_{\text{ГЛ}}\text{-Al}_2\text{O}_3 = 2050^\circ\text{C}$ .

Условия механохимической активации			Характеристика промытых активированных проб			Характеристика глинозема (содержание $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % / размер частиц, мкм), полу- ченного при продолжитель- ности нагревания:	
ускорение центробеж- ных сил,	продолжи- тельность,	добавка ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{CO}_3$ ,	количество структурно- разупорядо- ченной фазы,	количество частиц размером $\leq 15$ мкм (для ТГА) или $\leq 2$ мкм (для ОГА),	содержание $\text{R}_2\text{O}$ ,	2 ч	3 ч
g	мин	%	%	%	%		
Технический гидроксид алюминия							
-	-	-	-	11	0,170	79/(4-97)	88/(4-84)
8	45	5	65	39	0,060	89/(0,7-4)	92/(0,7-3)
10	30	4	83	51	0,042	94/(0,7-3)	97/(0,7-3)
12	30	4	94	67	0,029	98/(0,7-2)	100/(0,7-2)
Осажденный гидроксид алюминия							
-	-	-	-	80	0,184	85/(0,7-10)	94/(0,7-6)
8	5	5	-	93	0,058	100/(0,7-1,5)	100/(0,7-1)
9	5	4	-	95	0,039	100/(0,7-1,5)	100/(0,7-1)
10	10	3	-	98	0,027	100/(0,7-1)	100/(0,7-1)

Таблица 2

Влияние термохимической активации гидроксидов алюминия при температуре 1125°C на образование из них высокодисперсного малощелочного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Условия термохимической активации		Характеристика глинозема			
добавка минерализаторов	продолжительность, ч	размер монокристаллов, мкм	количество монокристаллов размером 0,7-2 мкм, %	содержание $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	содержание R <sub>2</sub> O, %
Технический гидроксид алюминия					
исходный	5	4-13	1	0	0,430
4%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 4%Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + 0,5%AlF <sub>3</sub>	5	0,7-3	94	100	0,069
3%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 5%Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + 0,5%AlF <sub>3</sub>	4	0,7-3	98	100	0,067
5%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 5%Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + 0,5%AlF <sub>3</sub>	2	0,7-3	98	98	0,067
5%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 5%Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + 0,5%AlF <sub>3</sub>	3	0,7-2	100	100	0,060
5%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 3%Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + 0,3%NH <sub>4</sub> F+0,3%AlF <sub>3</sub>	3	0,7-2	100	100	0,060
Осажденный гидроксид алюминия					
исходный	3	0,7-40	80	85	0,204
2%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0,2%AlF <sub>3</sub>	2	0,7-2	100	100	0,034
3%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0,2%AlF <sub>3</sub>	3	0,7-1	100	100	0,030

## Обсуждение результатов

Как видно из табл.1, при обработке ТГА в планетарной мельнице происходит значительное диспергирование его частиц, уменьшение содержания в нем примеси щелочных соединений, изменение его кристаллической структуры, а при термической обработке с минерализаторами промытых активированных проб — повышение скорости их превращения в высокодисперсный малощелочной корунд. При механической обработке ОГА, более дисперсного, чем ТГА, кристаллическая структура байерита не изменяется, а диспергирование частиц происходит в меньшей степени, чем при механической обработке ТГА.

При рассмотрении табл.2 можно заключить, что коллективный эффект действия минерализаторов при одностадийной термической обработке ТГА и ОГА приводит к существенному диспергированию их частиц, уменьшению содержания в них примеси щелочи и повышению количества  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образующемся глиноземе.

Положительный технологический эффект, получаемый при механохимической и термохимической активациях ТГА и ОГА, достигается благодаря возникающим при этом изменениям их свойств.

Под действием механической обработки в планетарной мельнице происходит разупорядочение кристаллической структуры ТГА, образуются различные дефекты, разорванные химические связи как на поверхности, так и в объеме частиц, что приводит к уменьшению прочности кристаллических решеток ТГА и ОГА и их диспергированию [7,8]. Подведенная механическая энергия частично аккумулируется на дефектах кристаллической структуры и в объеме частиц гидроксидов алюминия, стимулирует процессы вакансионного массопереноса, повышает поверхностную активность частиц и их термодинамический потенциал и снижает эффективную энергию активации [7,8]. Механохимически активированные пробы обладают большой термической активностью, т.к. накопленная энергия деформации освобождается при их нагревании и реализуется в повышении скорости фазовых переходов и понижении температуры образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл.1). Добавка к ТГА и ОГА при

их механической обработке  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  способствует дополнительному измельчению их частиц благодаря тому, что карбонат аммония непосредственно в массе гидроксидов алюминия разлагается на  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , молекулы которых сорбируются на развивающихся поверхностях  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , проникают в межкристальное и межагрегатное пространство частиц по структурным дефектам, облегчая их упругую и пластическую деформацию и уменьшая величину минимального усилия, необходимого для раскола кристалла по спайности [9,10]. В процессе измельчения происходит диффузия ионов щелочи из межкристального пространства и объема кристаллов на поверхность частиц, с которой они затем удаляются при промывке активированных проб водой.

Термохимическая активация ТГА и ОГА обусловлена проведением их дегидратации в особых условиях — в присутствии дезагрегирующих, диспергирующих и минерализующих веществ, разлагающихся в процессе эксперимента на газы и аморфные гидроксиды и оксиды алюминия, которые физически и химически ускоряют кристаллообразование, изменяя энергетическое состояние кристаллической решетки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Применяемые при термохимической обработке ТГА и ОГА термически нестойкие минерализаторы разлагаются в температурном интервале превращения гидраргиллита (ГГ) и байерита (Бр) в бемит (Бе), когда они находятся в наиболее тонкодисперсном и активном состоянии, благодаря возникающим в кристаллических решетках гидроксидов алюминия анионным вакансиям за счет удаления из них паров воды. Молекулы газов ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), образующихся при разложении минерализаторов, сорбируются на поверхности ГГ и Бр и диффундируют в глубь их кристаллов, становясь центрами кристаллизации, дополнительно увеличивая дефектность кристаллической решетки гидроксидов алюминия, концентрацию активных центров на их поверхности, скорость диффузионных процессов [10], в результате чего ускоряются процессы дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , диспергирования частиц и миграции ионов щелочи. Кристаллогидрат нитрата алюминия при нагревании разлагается с образованием аморфных гидроксидов и оксидов алюминия ( $180\text{-}525^\circ\text{C}$ ), которые затем превращаются в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 850^\circ\text{C}$ ) и в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1000\text{-}1050^\circ\text{C}$ ) [11,12]. Аморфные гидроксиды и оксиды



алюминия равномерно распределены по всей массе ТГА и ОГА и становятся центрами кристаллизации высокодисперсного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при более низких температурах, чем обычно. Сорбированные газы и высокодисперсные гидроксиды и оксиды алюминия создают в системе большую степень пересыщения дисперсности и вакансий в кристаллических решетках, повышая в них запас свободной энергии, что приводит к отклонению системы от равновесия, повышению скорости топочимических реакций [13] и сдвигу превращения  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в область более низких температур. Фторид алюминия, применяемый в качестве термостойкого минерализатора, способствует снижению температуры и повышению скорости фазовых превращений  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом протекает ряд процессов, возможные механизмы которых обсуждены в работе [1]. Наиболее вероятно, что при перекристаллизации  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{AlF}_3$  небольшие количества иона фтора внедряются в кристаллическую решетку  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что изменяет ее энергетическое состояние и тем самым ускоряет превращение  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При  $1000^\circ\text{C}$  достигается предел растворимости  $\text{AlF}_3$  в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выше этой температуры начинаются возгонка  $\text{AlF}_3$  и уплотнение кристаллической решетки глинозема [1]. Ионы щелочи, мигрировавшей из объема кристаллов ТГА и ОГА на их поверхность в процессе термического разложения последних в присутствии минерализаторов, реагируют с молекулами газов, сорбированных на этих поверхностях, с образованием карбонатов, нитратов, фторидов и алюмофторидов натрия и калия, которые частично улетучиваются при температуре  $1125^\circ\text{C}$ , способствуя уменьшению остаточного содержания примеси щелочи в корунде. При введении указанных минерализаторов в различных соотношениях каждый из них сохраняет свое индивидуальное влияние на процесс термохимической активации, а их аддитивное действие обеспечивает полную перекристаллизацию ГГ и Бр в корунд при сравнительно низких температурах, высокую дисперсность корунда и малое содержание в нем примесей щелочи.

Высокодисперсный (0,7-2 мкм) малощелочной (0,027-0,069%  $\text{R}_2\text{O}$ ) корунд, образующийся как при механохимической активации ГГ и Бр с последующей их кальцинацией, так и при одностадийной термохимической активации в присутствии дисперсных

комплексных минерализаторов в значительно более простых и экономичных условиях, чем по промышленным технологиям, обладает высокой спекательной активностью, большой прочностью и высокой полирующей способностью. Такой корунд без традиционного измельчения в вибрационных мельницах удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к полировальным материалам для оптико-механической и электронной промышленности.

**ԱԿՏԻՎ ԱՅՄԱՆ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԳԵՐՄԱՆՐ ՍԱԿԱՎԱՀԻՄՆԱՅԻՆ  
ԿՈՐՈՒՆԳԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ**

**Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ**

*Հետազոտված է մեխանիկա-քիմիական և կոմպլեքսային հանքարարանների ներկայությամբ միափուլ ջերմա-քիմիական ակտիվացման պայմանների ազդեցությունը ֆազային բաղադրություն, անհավասարակչիռ ակտիվ կառուցվածքի առաջացման, մանրացվածություն փոփոխման վրա, ինչպես նաև մասնիկների ծավալից մակերես հիմնային իոնների տեղափոխման և ալյումինի հիդրօքսիդների ջերմային քայքայման կինետիկայի վրա: Գտնված են ալյումինի հիդրօքսիդների մեխանիկա-քիմիական, ջերմային և ջերմա-քիմիական մշակման լավագույն պայմանները, որոնք թույլ են տալիս բացառել նմուշների ավանդական մանրացման գործողությունները և ստանալ սակավահիմնային գերմանր կորունդ, որը բոլոր ցուցանիշներով պիտանի է օպտիկական դետալների հղման համար:*

**INFLUENCE OF THE ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF  
ALUMINIUM HYDROXIDES AND KINETICS OF HIGH-DISPERSITY  
LOW-ALKALINE CORUNDUM FORMATION**

**A. A. KHANAMIROVA, H. R. HADIMOSYAN and L. P. APRESYAN**

The influence of conditions of mechanachemical activation and one-step thermochemical activation with complex mineralizers on the phase composition, on formation of non-equilibrium active structure, on the change of dispersity, on the migration of alkaline ions from the volume of particles to their surface, as well as on the kinetics of thermal decomposition of aluminium hydroxides has been studied.

Optimal conditions of mechanachemical, thermal and thermochemical treatment of aluminium hydroxides, allowing completely to drop the traditional grinding of samples to obtain a high-dispersed low-alkaline corundum have been found. They are useful for polishing optical devices.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1983, с.243.
- [2] *Таштап С.* // Z. anorg. Chem., 1928, Bd.176, №1, s.46.
- [3] *Белянкин Н.В., Филоненко Н.Е.* // ДАН СССР, 1935, т.2, №2, с.146.
- [4] *Белов Н.В.* // ДАН СССР, 1950, т.71, №1, с.61.
- [5] *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966, с.463.
- [6] Глинозем. СТ СЭВ 455-77.; ГОСТ 25733-83; ГОСТ 25734-83.
- [7] *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.* // Усп.хим., 1971, т.40, №10, с.1833.
- [8] *Бутягин П.Ю.* // Усп.хим., 1971, т.40, №11, с.1935.
- [9] *Репицдер П.А.* В кн.: VI съезд русских физиков. 15-16 авг. 1928 г. М., Госиздат, 1928, с.29.
- [10] *Ходаков Г.С.* // Колл.ж., 1994, т.56, №1, с.113.
- [11] *Калинина А.М., Порай-Кошиц Е.А.* // ДАН СССР, 1951, т.114, №2, с.365.
- [12] *Захаров В.И., Матвеев В.А.* // ЖГХ, 1996, т.69, №4, с.556.
- [13] *Рогинский С.З.* // ЖФХ, 1941, т.15, №1, с.1.